

SOURCE: Ger. Offen. 1,26 pp.
 CODEN: GWXXBX
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: German
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
DE 1953920	A	19710506	DE 1969-1953920	1969 1027
PRIORITY APPLN. INFO.:			DE 1969-1953920	A 1969 1027

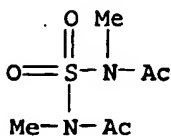
AB The cleanser contains 60-95% abrasive, such as ground quartz, marble, fluorspar, kaolin, felspar, or pumice, 5-40% of a mixture of 5-100% activator of general structure R3CON(R1)SO2N(R2)COR4 (I) and per compound such that the molar ratio of acyl groups in activator to H2O2 in per compound is 0.1-10, and 0-5% organic complexants, inorg: builders, surfactants, enzymes, corrosion inhibitors, dyes, or perfumes. In structure I, R1 and R2 are C1-4 alkyl, or optionally halogen substituted aryl, and R3 and R4 are C1-5 alkyl; preferred compds. are N,N'-dimethyl-N,N'-diacetylsulfamide, N,N'-diethyl-N,N'-dipropionylsulfamide, or N,N'-diethyl-N,N'-diacetylsulfamide. Per compds. are borate, carbonate, pyrophosphate or silicate compds., or urea or melamine perhydrates. A typical cleanser contains ground marble 88.5, N,N'-diethyl-N,N'-diacetylsulfamide 3, C10-15-alkylbenzenesulfonate 2.5%, and 2% each of sulfated coconut alc., borax, and NaBO2.H2O2.3H2O.

IT 29824-65-5 29824-67-7 29914-32-7

(activators, for detergent compns. containing borates)

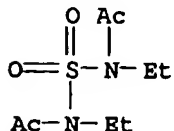
RN 29824-65-5 HCAPLUS

CN Acetamide, N,N'-sulfonylbis[N-methyl- (8CI)- (CA INDEX NAME)



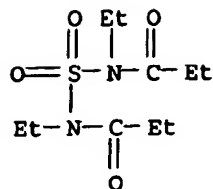
RN 29824-67-7 HCAPLUS

CN Acetamide, N,N'-sulfonylbis[N-ethyl- (8CI)- (CA INDEX NAME)



RN 29914-32-7 HCAPLUS

CN Propionamide, N,N'-sulfonylbis[N-ethyl- (8CI)- (CA INDEX NAME)



IC C09G
 CC 46 (Surface Active Agents and Detergents)
 IT 29824-65-5 29824-67-7 29914-32-7
 29971-81-1
 (activators, for detergent compns. containing borates)

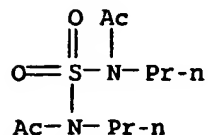
L24 ANSWER 4 OF 9 HCAPLUS COPYRIGHT 2005 ACS on STN
 ACCESSION NUMBER: 1970:446965 HCAPLUS
 DOCUMENT NUMBER: 73:46965
 TITLE: Oxidation, bleaching, and washing products
 INVENTOR(S): Kuehling, Dieter
 PATENT ASSIGNEE(S): Henkel und Cie. G.m.b.H.
 SOURCE: Ger. Offen., 53 pp.
 CODEN: GWXXBX
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: German
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
DE 1801713	A	19700611	DE 1968-1801713	1968 1008
PRIORITY APPLN. INFO.:				DE 1968-1801713 A 1968 1008

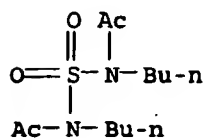
AB N,N -Diacyl N,N'-dialkyl (or aryl) sulfamides, [R'CON(R)]₂-SO₂, are activators for inorg. O-releasing peroxygen compds. at low temps. From 0.5 to 1 mole activator is used per g-atom active O or 50-200 mg/l. active O. The preparation of, e.g., N,N'-dimethyl-N,N'-diacetylsulfamide is described: A solution of 4.83 moles MeNH₂ and 4 moles C₅H₅N in 1 l. petroleum ether was slowly added at -30° to a solution of 2 moles SO₂Cl₂ in petroleum ether, agitated 1 hr at -30° and 12 hr at room temperature, the solvent removed by distillation and 200 ml dilute HCl added to the residue. The acidic reaction solution is extracted with ether, the raw diamide is recrystd. from CHCl₃ after evaporation of ether (yield 81.6 g, 41% yield), m. 78-80°. This diamide (0.65 mole) is slowly added with agitation at 50° to 2 moles Ac₂O and 2 ml concentrated H₂SO₄, a clear solution is formed at 50° after 4 hr., then diluted with 150 ml. H₂O and extracted with CCl₄, dried over Na₂SO₄, and CCl₄ removed under vacuum. The solid residue is recrystd. from ether to yield 94.3 g (71% yield) N,N'-dimethyl-N,N'-diacetylsulfamide, m. 54-6°.

IT 756-41-2 756-42-3 29824-65-5
 29824-67-7 29824-68-8
 (activators, for perborate bleaching agents)

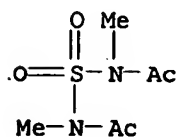
RN 756-41-2 HCAPLUS
 CN Acetamide, N,N'-sulfonylbis(N-propyl- (7CI, 8CI, 9CI) (CA INDEX NAME)



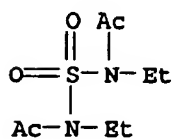
RN 756-42-3 HCAPLUS
 CN Acetamide, N,N'-sulfonylbis(N-butyl- (7CI, 8CI) (CA INDEX NAME)



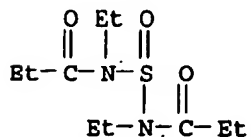
RN 29824-65-5 HCAPLUS
 CN Acetamide, N,N'-sulfonylbis(N-methyl- (8CI) (CA INDEX NAME)



RN 29824-67-7 HCAPLUS
 CN Acetamide, N,N'-sulfonylbis(N-ethyl- (8CI) (CA INDEX NAME)



RN 29824-68-8 HCAPLUS
 CN Propionamide, N,N'-sulfinylbis(N-ethyl- (8CI) (CA INDEX NAME)



IC C07C; C01B; C11D
 CC 46 (Surface Active Agents and Detergents)
 IT 756-41-2 756-42-3 6104-21-8 22504-72-9
 29824-65-5 29824-67-7 29824-68-8

29824-70-2 29971-81-1

(activators, for perborate bleaching agents)

L24 ANSWER 5 OF 9 HCAPLUS COPYRIGHT 2005 ACS on STN

ACCESSION NUMBER: 1969:408056 HCAPLUS

DOCUMENT NUMBER: 71:8056

TITLE: Synthesis with N,N'-disubstituted sulfuric acid diamides. IX. Geometry of the sulfonyl group in substituted sulfuric acid diamides

AUTHOR(S): Sowada, Rudolf

CORPORATE SOURCE: Tech. Hochsch. Chem. "Carl Schorlemmer", Merseburg, Fed. Rep. Ger.

SOURCE: Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig) (1969), 311(2), 228-30

CODEN: JPCEAO; ISSN: 0021-8383

DOCUMENT TYPE: Journal

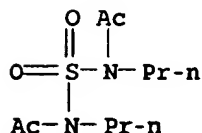
LANGUAGE: German

AB The ir spectra of (RR1N)2SO2 (where R = Pr, iso-Pr, Bu, iso-Bu, sec-Bu, tert-Bu, or cyclohexyl; and R1 = H, Me, Et, or Ac) are reported. The following mol. data were calculated for SO2 by the method of R. J. Gillespie and E. A. Robinson (1963): γ_{SO} 1228-48 cm.⁻¹, bond length 1.44-1.435 Å., bond angle 116-17°, force constant 9.5-9.8 dynes/cm., and bond number 1.75.

IT 756-41-2 756-42-3 758-73-6
(mol. structure of, ir spectrum in relation to)

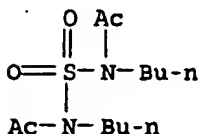
RN 756-41-2 HCAPLUS

CN Acetamide, N,N'-sulfonylbis[N-propyl- (7CI, 8CI, 9CI) (CA INDEX NAME)]



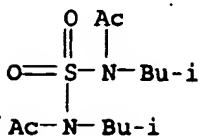
RN 756-42-3 HCAPLUS

CN Acetamide, N,N'-sulfonylbis[N-butyl- (7CI, 8CI) (CA INDEX NAME)]



RN 758-73-6 HCAPLUS

CN Acetamide, N,N'-sulfonylbis[N-isobutyl- (7CI, 8CI) (CA INDEX NAME)]



(61)

Int. Cl.:

C 09 g, 1/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(62)

Deutsche Kl.:

22 h2, 1/02

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 1953 920

Aktenzeichen: P 19 53 920.9

Anmeldetag: 27. Oktober 1969

Offenlegungstag: 6. Mai 1971

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung:

Scheuermittel mit bleichender und desinfizierender Wirkung

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder:

Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter: —

(72)

Als Erfinder benannt.

Disch, Karlheinz, Dipl.-Chem. Dr., 4010 Hilden;
 Krings, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 4140 Krefeld;
 Kühling, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 4019 Monheim;
 Bellinger, Horst, Dr., 4000 Düsseldorf

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1953920

P a t e n t a n m e l d u n g

D 4008

"Scheuermittel mit bleichender und desinfizierender Wirkung"

Die Erfindung betrifft Scheuermittel, die zum Reinigen und gleichzeitigen Bleichen und Desinfizieren von harten Oberflächen geeignet sind.

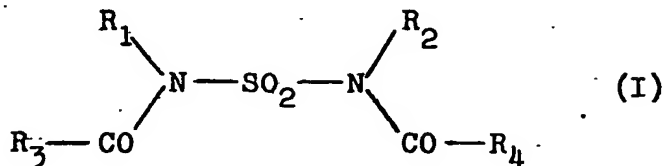
Bleichende und desinfizierende Scheuermittel mit einem Gehalt an aktivchlorabspaltenden Verbindungen sind bereits bekannt. Derartige Mittel haben jedoch den Nachteil, einen unangenehmen und nachhaltigen Chlorgeruch zu verbreiten. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die aktivchlorabspaltenden Verbindungen durch geruchsfreie, bleichende und desinfizierende Wirksubstanzen zu ersetzen. Als derartige geruchsfreie Wirksubstanzen bieten sich zwar bekannte aktivsauerstoffabspaltende Verbindungen - im folgenden Perverbindungen genannt - an, doch ist ebenfalls bekannt, daß diese Perverbindungen bei niedrigen Temperaturen nicht in ausreichender Menge Aktivsauerstoff abspalten, so daß sie für Scheuermittel, die meist bei niedrigen Temperaturen ihre volle Wirksamkeit entfalten sollen, als bleichender und desinfizierender Zusatz nicht ohne weiteres in Frage kommen können.

Gegenstand der Erfindung sind pulverförmige Scheuermittel mit bleichender und desinfizierender Wirkung, bestehend aus größeren Mengen wasserunlöslicher, mechanisch reinigend wirkender Bestandteile und geringeren Mengen im wesentlichen wasserlöslicher, in wäßriger Lösung reinigend wirkender Bestandteile, wobei die im wesentlichen wasserlöslichen Bestandteile Perverbindungen und als Aktivator wirkende

- 2
BAD ORIGINAL

109819/1982

N,N'-Diacyl-sulfurylamide der Formel I:



enthalten, in der

R_1 und R_2 Alkylreste mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, oder Arylreste, die gegebenenfalls halogensubstituiert sein können, und

R_3 und R_4 Alkylreste mit 1 - 5, vorzugsweise 1 - 3 Kohlenstoffatomen, bedeuten.

Die N,N'-Diacyl-sulfurylamide der Formel I können durch Acylierung von N,N'-Dialkyl- bzw. N,N'-Diaryl-sulfurylamiden mit den entsprechenden Carbonsäureanhydriden oder -chloriden (R. Sowada, J. prakt. Chem. 26, 184 (1964)) hergestellt werden. Die hierzu benötigten Sulfurylamide können nach bekannten Verfahren (vergl. z.B. prakt. Chem. 20, 310 (1963); Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 3295 (1910); J. chem. Soc. 1960, 4366) erhalten werden.

In den Verbindungen der Formel I stellen R_1 und R_2 bzw. R_3 und R_4 vorzugsweise jeweils dieselben Substituenten dar. Als Alkylreste R_1 und R_2 kommen in den Verbindungen der Formel I geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie zum Beispiel der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl- oder Isobutylrest in Betracht.

Gegebenenfalls halogensubstituierte Arylreste R_1 und R_2 sind zum Beispiel der Phenylrest und die vorzugsweise monosubstituierten Fluorphenyl-, Chlorphenyl- und Bromphenylreste, insbesondere der p-Chlorphenylrest. Die Alkylreste R_3 und R_4 können ebenfalls geradkettig oder verzweigt sein; bevorzugt in Betracht kommen der Methyl-, Äthyl- und Propylrest.

Beispielsweise können folgende Verbindungen der Formel I als Wirkstoffe gemäß der Erfindung verwendet werden:

N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetylsulfurylamid,
N,N'-Diäthyl-N,N'-diacetylsulfurylamid,
N,N'-Dipropyl-N,N'-diacetylsulfurylamid,
N,N'-Diisopropyl-N,N'-diacetylsulfurylamid,
N,N'-Dibutyl-N,N'-diacetylsulfurylamid,
N,N'-Diphenyl-N,N'-diacetylsulfurylamid,
N,N'-Di-(p-chlorphenyl)-N,N'-diacetylsulfurylamid,
N,N'-Diäthyl-N,N'-dipropionylsulfurylamid,
N,N'-Dimethyl-N,N'-dibutyrylsulfurylamid.

Von den oben genannten Verbindungen wurden bereits einige beschrieben; jedoch ist bisher noch nichts über eine praktische Verwertung dieser Verbindungen bekannt geworden.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind praktisch geruchsfrei und entwickeln beim Anfeuchten bereits bei Normaltemperatur eine ausgezeichnete desinfizierende Wirkung. Diese Wirkung beruht wahrscheinlich darauf, daß sich aus den organischen, acylgruppenhaltigen Aktivatoren der oben beschriebenen Konstitution und den Perverbindungen bleichend und desinfizierend wirkende organische Persäuren bilden.

Das Mengenverhältnis zwischen Aktivator und Perverbindung soll im allgemeinen so gewählt werden, daß pro Molekül organisch oder anorganisch gebundenem H_2O_2 10 - 0,1, insbesondere 4 - 0,5 Acylgruppen vorhanden sind.

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Scheuermittel kann im Bereich der folgenden allgemeinen Rezeptur liegen:

- 60 - 95, vorzugsweise 80 - 90 Gew.-% wasserunlösliche, mechanisch reinigend wirkende Bestandteile,
- 40 - 5, vorzugsweise 20 - 10 Gew.-% eines im wesentlichen wasserlöslichen Gemisches bestehend aus:
 - 5 - 100, vorzugsweise 10 - 50 Gew.-% einer Kombination aus Perverbindungen und organischen, acylgruppenhaltigen Aktivatoren der oben beschriebenen Konstitution, wobei das Mengenverhältnis zwischen Perverbindung und Aktivator im oben angegebenen Bereich liegt,
 - 95 - 0, vorzugsweise 90 - 50 Gew.-% sonstigen üblichen Bestandteilen im wesentlichen wasserlöslicher Reinigungsmittel.

Als übliche Bestandteile im wesentlichen wasserlöslicher Reinigungsmittel kommen hauptsächlich Tenside und/oder neutral bis alkalisch reagierende Gerüstsubstanzen in Betracht. Derartige Reinigungsmittelbestandteile können zu

- 0 - 95, vorzugsweise 10 - 60 Gew.-% aus anionischen, nichtionischen und/oder zwitterionischen Tensiden,
- 0 - 95, vorzugsweise 10 - 50 Gew.-% aus insbesondere alkalisch reagierenden anorganischen Gerüstsubstanzen und organischen Komplexbildnern, und zu
- 0 - 20, vorzugsweise 1 - 10 Gew.-% aus sonstigen, in Scheuermitteln üblichen Bestandteilen wie zum Beispiel Schmutzträgern, antimikrobiellen Substanzen, Hautschutzstoffen bzw. Überfettungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, gegebenenfalls umhüllten oder stabilisierten Enzymen sowie Farb- und Duftstoffen bestehen.

Als wasserunlösliche, mechanisch reinigend wirkende Bestandteile können mineralische Reibstoffe wie Quarz, Feldspat, Marmor oder Flußspatmehl, Kaolin und Bimsstein eingesetzt werden. Anstelle mineralischer Reibmittel können auch feingemahlene Kunstharzgranulate oder deren Gemische mit mineralischen Scheuerkomponenten Verwendung finden. Auch mit einem Kunstharzfilm überzogene mineralische Reibstoffe können verwendet werden.

Die einzuarbeitenden Perverbindungen können organischer oder anorganischer Natur sein. Geeignet sind beispielsweise Perverbindungen wie Harnstoff- und Melaminperhydrat und insbesondere anorganische Persalze wie zum Beispiel Alkaliperborate, Percarbonate, Perpyrophosphate und Persilikate. Unter den bevorzugt einzusetzenden anorganischen Persalzen hat das Natriumperborattetrahydrat besondere praktische Bedeutung. An dessen Stelle können auch teilweise oder vollständig, das heißt bis zu der ungefähren Zusammensetzung $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ entwässerte Perborate verwendet werden. Schließlich sind auch Aktivsaurestoff enthaltende Borate $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ brauchbar, in denen das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ kleiner ist als 0,5 : 1 und vorzugsweise im Bereich von 0,4 - 0,15 : 1 liegt, während das Verhältnis $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Na}$ in den Bereich von 0,5 - 4 : 1 fällt. Diese Produkte sind in der deutschen Patentschrift 901 287 bzw. in der amerikanischen Patentschrift 2 491 789 beschrieben. Diese Perborate können ganz oder teilweise durch die oben angegebenen anorganischen Perverbindungen ersetzt werden.

Die anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tenside enthalten im Molekül wenigstens einen hydrophoben Rest von meist 8 - 26, vorzugsweise 10 - 22 und insbesondere 10 - 18 C-Atomen und wenigstens eine anionische, nicht-ionische oder zwitterionische wasserlöslichmachende Gruppe. Der vorzugsweise gesättigte hydrophobe Rest ist meist aliphatischer, ggf. auch alicyclischer Natur; er kann mit den wasserlöslichmachenden Gruppen direkt oder über Zwischenglieder verbunden sein. Als Zwischenglieder kommen z. B. Benzolringe, Carbonsäureester- oder Carbonamidgruppen, äther- oder esterartig gebundene Reste mehrwertiger Alkohole, wie z. B. die des Äthylenglykols, des Propylenglykols, des Glycerins oder entsprechender Polyätherreste infrage.

Der hydrophobe Rest ist vorzugsweise ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit etwa 10 - 18, vorzugsweise 12 - 18 C-Atomen, wobei aber je nach der Natur des jeweiligen Tensids Abweichungen von diesem bevorzugten Zahlenbereich möglich sind.

Als anionische Waschaktivsubstanz sind Seifen aus natürlichen oder synthetischen Fettsäuren, ggf. auch aus Harz- oder Naphthensäuren brauchbar, insbesondere wenn diese Säuren Jodzahlen von höchstens 30 und vorzugsweise von weniger als 10 aufweisen.

Von den synthetischen anionischen Tensiden besitzen die Sulfonate und Sulfate besondere praktische Bedeutung.

Zu den Sulfonaten gehören beispielsweise die Alkylarylsulfonate, insbesondere die Alkylbenzolsulfonate, die man u. a. aus vorzugsweise geradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 9 - 15, insbesondere 10 - 14 C-Atomen durch Chlorieren und Alkylieren von Benzol oder aus entsprechenden end- oder innenständigen Olefinen durch Alkylieren von Benzol und Sulfonieren der erhaltenen Alkylbenzole erhält. Weiterhin sind aliphatische Sulfonate von Interesse, wie sie

z. B. aus vorzugsweise gesättigten, 8 - 18 und vorzugsweise 12 - 18 C-Atome im Molekül enthaltenden Kohlenwasserstoffen durch Sulfochlorierung mit Schwefeldioxid und Chlor oder Sulfoxydation mit Schwefeldioxid und Sauerstoff und Überführen der dabei erhaltenen Produkte in die Sulfonate zugänglich sind. Als aliphatische Sulfonate sind weiterhin Alkensäulfonate, Hydroxyalkensäulfonate und Disulfonate enthaltende Gemische brauchbar, die man z. B. aus end- oder mittelständigen C₈₋₁₈- und vorzugsweise C₁₂₋₁₈-Olefinen durch Sulfonierung mit Schwefeltrioxid und saure oder alkalische Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Bei den so hergestellten aliphatischen Sulfonaten befindet sich die Sulfonatgruppe vielfach an einem sekundären Kohlenstoffatom; man kann aber auch durch Umsetzen endständiger Olefine mit Bisulfit erhaltene Sulfonate mit endständiger Sulfonatgruppe einsetzen.

Zu den erfindungsgemäß zu verwendenden Sulfonaten gehören weiterhin Salze, vorzugsweise Dialkalisalze von α -Sulfofettsäuren sowie Salze von Estern dieser Säuren mit ein- oder mehrwertigen, 1 - 4 und vorzugsweise 1 - 2 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

Weitere brauchbare Sulfonate sind Salze von Fettsäureestern der Oxäthansulfonsäure oder der Dioxypropansulfonsäure, die Salze der Fettalkoholester von niederen, 1 - 8 C-Atome enthaltenden aliphatischen oder aromatischen Sulfomono- oder -dicarbonsäuren, die Alkylglyceryläthersulfonate sowie die Salze der amidartigen Kondensationsprodukte von Fettsäuren bzw. Sulfonsäuren mit Aminoäthansulfonsäure.

Als Tenside vom Sulfattyp sind Fettalkoholsulfate zu nennen, insbesondere aus Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen oder aus Oleylalkohol hergestellte. Auch aus end- oder innenständigen C₈₋₁₈-Olefinen sind brauchbare Sulfonierungsprodukte vom Sulfattyp erhältlich. Weiterhin gehören zu dieser Gruppe von Tensiden sulfatierte Fettsäurealkylolamide oder Fettsäuremonoglyceride sowie sulfatierte Alkoxylierungsprodukte von Alkylphenolen (C₈₋₁₅-Alkyl), Fettalkoholen, Fettsäureamiden oder Fettsäurealkylolamiden, die im Molekül 0,5 - 20, vorzugsweise 1 - 8 und insbesondere 2 - 4 Äthylen- und/oder Propylenglykolreste enthalten können.

Als anionische Tenside vom Typ der Carboxylate eignen sich z. B. die Fettsäureester oder Fettalkoholäther von Hydroxycarbonsäuren sowie die amidartigen Kondensationsprodukte von Fettsäuren oder Sulfonsäuren mit Aminocarbonsäuren, z. B. mit Glykokoll, Sarkosin oder mit Eiweißhydrolysaten.

Zu den nichtionischen Tensiden, hier der Einfachheit halber als "Nonionics" bezeichnet, gehören Produkte, die ihre Wasserlöslichkeit der Anwesenheit von Polyätherketten, Aminoxid-, Sulfoxid- oder Phosphinoxidgruppen, Alkylolamidgruppierungen sowie ganz allgemein einer Häufung von Hydroxylgruppen verdanken.

Von besonderem praktischem Interesse sind die durch Anlagerung von Äthylenoxid und/oder Glycid an Fettalkohole, Alkylphenole, Fettsäuren, Fettamine, Fettsäure- oder Sulfonsäureamide erhältlichen Produkte, wobei diese Nonionics 4 - 100, vorzugsweise 6 - 40 und insbesondere 8 - 20 Ätherreste, vor allem Äthylenglykolätherreste pro Molekül enthalten können. Außerdem können in diesen Polyätherketten bzw. an deren Ende Propylen- oder Butylenglykolätherreste bzw. -polyätherketten vorhanden sein. *ff*

Weiterhin zählen zu den Nonionics die unter den Handelsnamen "Plurionics" bzw. "Tetronics" bekannten Produkte. Man erhält sie aus an sich wasserunlöslichen Polypropylenglykolen oder aus wasserunlöslichen propoxylierten niederen, 1 - 8, vorzugsweise 3 - 6 C-Atome enthaltenden aliphatischen Alkoholen bzw. oder aus wasserunlöslichen propoxylierten Alkylendiaminen. Diese wasserunlöslichen (d.h. hydrophoben) Propylenoxidderivate werden durch Äthoxylieren bis zur Wasserlöslichkeit in die genannten Nonionics überführt. Schließlich sind als Nonionics auch die als "Ucon-Fluid" bekannten, z.T. noch wasserlöslichen Reaktionsprodukte der oben genannten aliphatischen Alkoholen mit Propylenoxid brauchbar.

Zu den Nonionics gehören auch Fettsäure- oder Sulfonsäure-alkylolamide, die sich z. B. vom Mono- oder Diäthanolamin, vom Dihydroxypropylamin oder anderen Polyhydroxyalkylaminen, z. B. den Glycaminen ableiten. Sie lassen sich durch Amide aus höheren primären oder sekundären Alkylaminen und Polyhydroxycarbonsäuren ersetzen.

Zu den kapillaraktiven Aminoxiden gehören z. B. die von höheren tertiären, einen hydrophoben Alkylrest und zwei kürzere, bis zu je 4 C-Atome enthaltende Alkyl- und/oder Alkylolreste aufweisenden Aminen abgeleiteten Produkte.

Zwitterionische Tenside enthalten im Molekül sowohl saure als auch basische hydrophile Gruppen. Zu den sauren Gruppen gehören Carboxyl-, Sulfonsäure-, Schwefelsäurehalbester-, Phosphonsäure- und Phosphorsäureteilestergruppen. Als basische Gruppen kommen primäre, sekundäre, tertiäre und quaternäre Ammoniumgruppierungen infrage. Zwitterionische Verbindungen mit quaternären Ammoniumgruppen gehören zum Typ der Betaine.

Carboxy-, Sulfat- und Sulfonatbetaine haben wegen ihrer guten Verträglichkeit mit anderen Tensiden besonderes praktisches Interesse. Geeignete Sulfobetaine erhält man beispielsweise durch Umsetzen von tertiären, wenigstens einen hydrophoben Alkylrest enthaltenden Aminen mit Sultonen, beispielsweise Propan- oder Butansulton. Entsprechende Carboxybetaine erhält

man durch Umsetzen der genannten tertiären Amine mit Chloressigsäure, deren Salzen oder mit Chloressigsäureestern und Spalten der Esterbildung.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern, ebenso wie es durch Zusätze nicht tensidartiger organischer Substanzen verändert werden kann. Als Schaumstabilisatoren eignen sich vor allem bei Tensiden vom Sulfonat- oder Sulfattyp kapillaraktive Carboxy- oder Sulfobetaine sowie die oben erwähnten Nonionics vom Alkylolamidtyp; außerdem sind für diesen Zweck Fettalkohole oder höhere endständige Diöle brauchbar.

- 12 -

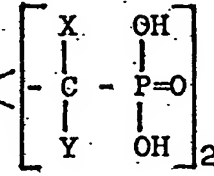
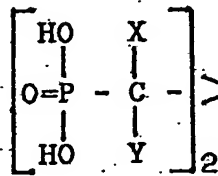
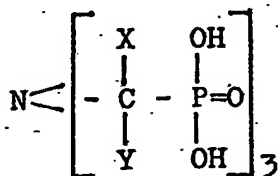
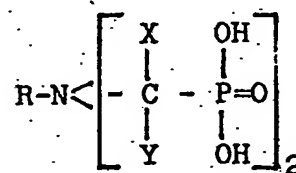
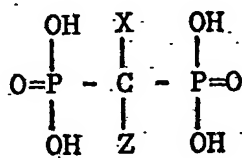
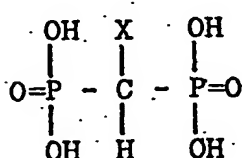
Als Gerüstsubstanzen eignen sich schwach sauer, neutral und alkalisch reagierende anorganische oder organische Salze, insbesondere anorganische oder organische Komplexbildner.

Erfindungsgemäß brauchbare, schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende Salze sind z.B. die Borate, Bicarbonate, Carbonate oder Silikate der Alkalien, weiterhin Mono-, Di- oder Trialkaliorthophosphate, Di- oder Tetraalkalipyrophosphate, als Komplexbildner bekannte Metaphosphate, Alkalisulfate sowie die Alkalisalze von organischen, nicht kapillaraktiven, 1 - 8 C-Atome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren. Hierzu gehören beispielsweise wasserlösliche Salze der Benzol-, Toluol- oder Xylolsulfonsäure, wasserlösliche Salze der Sulfoessigsäure, Sulfobenzoessäure oder Salze von Sulfo-dicarbonsäuren sowie die Salze der Milchsäure, Zitronensäure und Weinsäure.

Weiter sind als Gerüstsubstanzen die wasserlöslichen Salze höhermolekularer Polycarbonsäuren brauchbar, insbesondere Polymerisate der Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Fumarsäure, Aconitsäure, Methylen-malonsäure und Zittraconsäure. Auch Mischpolymerisate dieser Säuren untereinander oder mit anderen polymerisierbaren Stoffen, wie z.B. mit Äthylen, Propylen, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, 3-Butencarbonsäure, 3-Methyl-3-butencarbonsäure sowie mit Vinylmethyläther, Vinylacetat, Isobutylen, Acrylamid und Styrol sind brauchbar.

Als komplexbildende Gerüstsubstanzen eignen sich auch die schwach sauer reagierenden Metaphosphate sowie die alkalisch reagierenden Polyphosphate, insbesondere das Tripolyphosphat. Sie können ganz oder teilweise durch organische Komplexbildner ersetzt werden. †

Zu den organischen Komplexbildnern gehören beispielsweise Nitrilotriessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxy-äthyl-äthylendiamintriessigsäure, Polyalkylen-polyamin-N-poly-carbonsäuren und andere bekannte organische Komplexbildner, wobei auch Kombinationen verschiedener Komplexbildner eingesetzt werden können. Zu den anderen bekannten Komplexbildnern gehören auch Di- und Polyphosphonsäuren folgender Konstitutionen:



worin R Alkyl- und R' Alkylenreste mit 1 - 8, vorzugsweise mit 1 - 4 C-Atomen, X und Y Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 - 4 C-Atomen und Z die Gruppen -OH, -NH₂ oder -NXR darstellen. Für eine praktische Verwendung kommen vor allem die folgenden Verbindungen in Frage: Methylendiphosphonsäure, 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure, 1-Aminoäthan-1,1-diphosphonsäure, Amino-tri-(methylenphosphonsäure), Methyl-amino- oder Äthylamino-di-(methylenphosphonsäure) sowie Äthylendiamin-tetra-(methylenphosphonsäure). Alle diese Komplexbildner können als freie Säuren, bevorzugt als Alkalisalze vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Scheuermittel können hergestellt werden, indem man die festen Bestandteile in üblicher Weise vermischt, oder indem man mit den wasserlöslichen, zur Zerstäubungstrocknung geeigneten Bestandteilen in bekannter Weise ein pulverförmiges Vorprodukt bereitet und mit den übrigen festen Bestandteilen des Mittels vermischt, oder indem man die festen Bestandteile vermischt und auf die festen Partikel des Gemisches gegebenenfalls flüssig oder pastös vorliegende Bestandteile in an sich bekannter Weise aufsprüht, wodurch vorzüglich nichtstäubende Präparate erhalten werden.

- 15 -

Beispiele

Die Sulfurylamide der Formel I können nach folgender Methode hergestellt werden:

N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid

Zu einer Lösung von 150 g (4,83 Mol) Methylamin und 316 g (4 Mol) Pyridin in 1 l Petroläther läßt man bei -30°C langsam eine Lösung von 270 g (2 Mol) Sulfurylchlorid in 300 ml Petroläther zutropfen. Man rührt die Reaktionslösung noch 1 Stunde bei -30°C und dann 12 Stunden bei Raumtemperatur nach, destilliert den Petroläther bei Normaldruck ab und nimmt den Rückstand in ca. 200 ml verdünnter Salzsäure auf. Die saure Reaktionslösung wird mit Äther extrahiert, der Äther abgezogen und der Rückstand aus Chloroform umkristallisiert. Das so erhaltene N,N'-Dimethyl-sulfurylamid hat den Schmelzpunkt $78 - 80^{\circ}\text{C}$.

In ein Gemisch von 200 g (2 Mol) Acetanhydrid und 2 ml konz. Schwefelsäure werden 80 g (0,65 Mol) N,N'-Dimethyl-sulfurylamid unter Rühren bei 50°C langsam eingetragen. Man hält die klare Lösung noch 4 Stunden bei 50°C , verdünnt anschließend vorsichtig mit ca. 150 ml Wasser und extrahiert mit Tetrachlorkohlenstoff. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Äther umkristallisiert und so das N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid vom Schmelzpunkt $54 - 56^{\circ}\text{C}$ erhalten.

Auf analoge Weise werden unter Verwendung des entsprechenden Carbonsäureanhydrids bzw. -chlorids z.B. die anderen, in den folgenden Rezepturbeispielen verwendeten Wirkstoffe der Formel I erhalten:

N,N'-Diäthyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid, F. $58 - 60^{\circ}\text{C}$;

N,N'-Diäthyl-N,N'-dipropionyl-sulfurylamid, F. $95 - 97^{\circ}\text{C}$;

N,N'-Di-(p-chlorphenyl)-N,N'-diacetyl-sulfurylamid, F. $200 - 201^{\circ}\text{C}$.

Die folgenden Beispiele beschreiben die Zusammensetzung einiger erfindungsgemäßer Präparate. Die darin enthaltenen salzartigen Bestandteile - salzartige Tenside, andere organische Salze sowie anorganische Salze - liegen als Natriumsalze vor. Die in den folgenden Rezepturen verwendeten Bezeichnungen sind wie folgt zu erläutern:

"Alkylbenzolsulfonat" ist das Salz einer durch Kondensieren von geradkettigen Olefinen mit Benzol und Sulfonieren des so entstandenen Alkylbenzols erhaltenen Alkylbenzolsulfonsäure mit 10 - 15, bevorzugt 11 - 13 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

"Fettalkohol + AO " bezeichnet die Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid (AO) an technischen Oleylalkohol, wobei die Zahl die an ein Mol Alkohol angelagerte molare Menge an Äthylenoxid kennzeichnet.

"Olefinsulfonat" ist ein aus Olefingemischen mit 12 - 18 Kohlenstoffatomen durch Sulfonieren mit SO_3 und Hydrolysieren des Sulfonierungsproduktes mit Lauge erhaltenes Sulfonat, das im wesentlichen aus Alkensäulfonat und Oxyalkensäulfonat besteht, daneben aber auch noch geringe Mengen an Disulfonaten enthält. Jedes olefinsulfonathaltige Präparat wurde unter Verwendung zweier verschiedener Olefinsulfonat-typen hergestellt: das eine war aus einem Gemisch geradkettiger endständiger Olefine, das andere aus einem Gemisch innenständiger Olefine hergestellt worden.

"Fettalkohol-2 AO -sulfat" bedeutet ein sulfatiertes Anlagerungsprodukt von 2 Mol Äthylenoxid an ein Mol Kokosfettalkohol.

"Fettalkoholsulfat" ist sulfatierter Kokosalkohol,

"Fettsäurediäthanolamid" ist das Amid aus Kokosfettsäure und Diäthanolamin.

"Alkansulfonat" ist ein aus Paraffinen mit 12 - 16 Kohlenstoffatomen auf dem Wege über die Sulfoxidation erhaltenes Sulfonat.

"Seife" bedeutet die Natriumsalze eines Fettsäuregemisches folgender Zusammensetzung:

- 20 % C₁₂-Fettsäuren
- 12 % C₁₄-Fettsäuren
- 25 % C₁₆-Fettsäuren
- 43 % C₁₈-Fettsäuren

"Perborat" ist ein etwa 10 % Aktivsauerstoff enthaltendes Produkt der ungefähren Zusammensetzung $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Die Erläuterungen der übrigen Tensidbezeichnungen ergeben sich sinngemäß aus dem Vorhergesagten, wobei der Begriff Fettsäure jeweils als Kokosfettsäuregemisch zu interpretieren ist.

Beispiel 1

- 3 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat,
- 1 Gew.-% Fettalkohol + 10 ÄÖ,
- 1,5 Gew.-% Pyrophosphat,
- 2 Gew.-% Soda,
- 2 Gew.-% Perborat,
- 2 Gew.-% N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid,
- 88,5 Gew.-% Quarzmehl.

Beispiel 2

- 2,5 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat,
- 2 Gew.-% Fettalkoholsulfat,
- 2 Gew.-% Borax,
- 2 Gew.-% Perborat,
- 3 Gew.-% N,N'-Diäthyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid,
- 88,5 Gew.-% Marmormehl.

Beispiel 3

- 3 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat,
- 1 Gew.-% Fettalkohol-2 ÄO-sulfat,
- 0,5 Gew.-% Fettsäurediäthanolamid,
- 0,5 Gew.-% Aminotriacetat,
- 2 Gew.-% Perborat,
- 2 Gew.-% N,N'-Diäthyl-N,N'-dipropionyl-sulfurylamid,
- 41 Gew.-% Quarzmehl,
- 50 Gew.-% Marmormehl,

Beispiel 4

- 4,5 Gew.-% Seife,
- 3 Gew.-% Orthophosphat,
- 2 Gew.-% Perborat,
- 3 Gew.-% N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid,
- 87,5 Gew.-% Quarzmehl.

Beispiel 5

- 3 Gew.-% Alkansulfonat,
- 1 Gew.-% Fettalkohol + 10 ÄO,
- 3,5 Gew.-% Bicarbonat,
- 3 Gew.-% Perborat,
- 2,5 Gew.-% N,N'-Di-(p-chlorphenyl)-N,N'-diacetyl-sulfurylamid,
- 87 Gew.-% Quarzmehl.

Beispiel 6

- 4 Gew.-% Fettalkoholsulfat,
- 1 Gew.-% Nonylphenol + 3 ÄO-sulfat,
- 2,5 Gew.-% Pyrophosphat,
- 1,5 Gew.-% Soda,
- 4 Gew.-% Perborat,
- 4 Gew.-% N,N'-Diäthyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid,
- 50 Gew.-% Marmormehl,
- 33 Gew.-% Bimssteinmehl.

Beispiel 7

- 3 Gew.-% Olefinsulfonat,
- 1,5 Gew.-% Fettalkohol-4 AO-sulfat,
- 2 Gew.-% Triphosphat,
- 2 Gew.-% Perborat,
- 2,5 Gew.-% N,N'-Diäthyl-N,N'-dipropionyl-sulfurylamid,
- 89 Gew.-% Quarzmehl.

Beispiel 8

- 5 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat,
- 2 Gew.-% Triphosphat,
- 3 Gew.-% Natriumsulfat,
- 4 Gew.-% Perborat,
- 3 Gew.-% N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid,
- 83 Gew.-% Quarzmehl.

Von den vorgenannten Beispielen werden die Beispiele 2,3,4,5 und 8 durch Vermischen der Bestandteile, die Beispiele 6 und 7 durch Vermischen des durch Zerstäubungstrocknung hergestellten Vorproduktes aus den anionischen Tensiden und Pyrophosphat bzw. Triphosphat mit den übrigen Bestandteilen, und das Beispiel 1 durch Aufsprühen der nichtionischen Tensid-Komponente auf das übrige Gemisch erhalten.

Beispiel 9

Unter Verwendung eines Scheuermittels gemäß Beispiel 8 wird eine Dispersion hergestellt, die aus 3 Teilen Scheuermittel und 2 Teilen Wasser besteht. Jeweils 3 g dieser Dispersion werden auf Tonteller aufgebracht, die mit Kaffee bzw. Tee bzw. Möhrensaft künstlich angeschmutzt worden sind. Die Bleichbehandlung erfolgt bei 20° C. Nach unterschiedlichen Einwirkungszeiten wird das Scheuermittel abgespült und die Bleichwirkung mit Prüfnoten wiedergegeben. Für eine vollständige Bleichwirkung wird hierbei die Note 1, für eine nichterkennbare Bleichwirkung die Note 6 vergeben. Die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Noten sind Durchschnittswerte aus 3 Einzelbestimmungen. Ein Vergleichsversuch wird mit einem Scheuermittel der gleichen Zusammensetzung durchgeführt, in dem jedoch der erfindungsgemäß einzusetzende Aktivator durch die gleiche Gewichtsmenge Quarzmehl ersetzt ist.

Anschmutzung	Einwirkungs- zeit in Minuten	Prüfnoten	
		mit Aktivator	ohne Aktivator
Kaffee	0,5	3,0	4,0
	1,0	2,5	4,0
	2,0	2,0	3,0
Tee	0,5	2,5	3,5
	1,0	2,5	3,5
	2,0	2,0	3,0
Möhren	2,0	4,5	6,0
	5,0	4,0	6,0
	10,0	3,5	6,0

Beispiel 10

Scheuermittel mit verschiedenen Gehalten an Perborat und Aktivator werden im Vergleich zu entsprechenden Mischungen ohne Aktivator auf die antimikrobielle Wirksamkeit nach dem Flächendesinfektionstest geprüft. Dazu werden 6 x 6 cm große Unterlagen aus rohem Holz bzw. Kacheln mit 3 Tropfen einer Keimsuspension gleichmäßig infiziert und die Suspension antrocknen gelassen. Die Keimsuspensionen werden durch Abschwemmen von 24 Stunden alten Kulturen auf Merck-Standard-I-Agar in normal großen Petrischalen mit je 5 ml steriler Merck-Standard-I-Bouillon, Schütteln mit sterilen Glasperlen und Filtrieren durch sterile Glaswolle hergestellt. Die Flächen werden anschließend mit dem mit Wasser angefeuchteten Prüfprodukt gleichmäßig benetzt (Prüfverdünnung 5 g Produkt + 5 ml Wasser). Die Probeentnahme erfolgt durch Abreiben jeweils eines Viertels der Probefläche mit einem leicht angefeuchteten Wattebausch, Ausstrich desselben auf Merck-Standard-I-Bouillon und Verimpfung des Tupfers in Bouillon. Die Bebrütung wird bei 37°C bis maximal 8 Tage durchgeführt. Als Testkeime werden Escherichia coli (Keimzahl: $155 \cdot 10^8$ /ml), Pseudomonas aeruginosa ($164 \cdot 10^8$ /ml) und Staphylococcus aureus ($212 \cdot 10^8$ /ml) verwendet.

Folgende Scheuermittel-Produkte werden getestet:

- a) ein Scheuermittel gemäß Beispiel 6;
- b) ein Scheuermittel mit

- 2 Gew.-% Perborat,
- 2 Gew.-% N,N'-Diäthyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid,
- 4 Gew.-% Bimssteinmehl,

und im übrigen gleicher Zusammensetzung wie das Scheuermittel gemäß Beispiel 6;

- c) ein Scheuermittel mit

- 1 Gew.-% Perborat,
- 1 Gew.-% N,N'-Diäthyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid,
- 6 Gew.-% Bimssteinmehl,

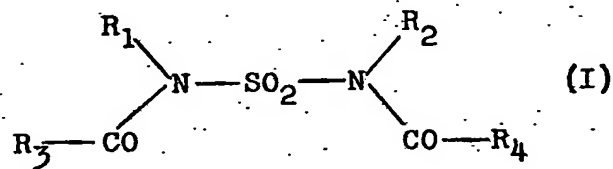
und im übrigen gleicher Zusammensetzung wie das Scheuermittel gemäß Beispiel 6.

Als Kontrolle dienen Scheuermittel gleicher Zusammensetzung, in denen jedoch der Aktivator durch jeweils gleiche Gewichtsmengen Bimssteinmehl ersetzt ist. In der nachstehenden Tabelle sind die Abtötungszeiten für die verwendeten Testkeime in Minuten angegeben.

Produkt	Abtötungszeiten in Minuten					
	rohes Holz			Kachel		
	Sta. aureus	E.coli	Ps.aeruginosa	Sta. aureus	E.coli	Ps.aeruginosa
Beispiel 10a) 4% Perborat 4% Aktivator	15	10	15	15	10	15
Beispiel 10b) 2% Perborat 2% Aktivator	15	10	15	15	10	15
Beispiel 10c) 1% Perborat 1% Aktivator	20	15	20	15	15	20
Kontrolle	>60	>60	>60	>60	>60	>60

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Pulverförmige Scheuermittel mit bleichender und desinfizierender Wirkung, bestehend aus größeren Mengen wasserunlöslicher, mechanisch reinigend wirkender Bestandteile und geringeren Mengen im wesentlichen wasserlöslicher, in wäßriger Lösung reinigend wirkender Bestandteile, wobei die im wesentlichen wasserlöslichen Bestandteile Perverbindungen und als Aktivator wirkende N,N'-Diacyl-sulfurylamide der Formel I:



enthalten, in der
 R_1 und R_2 geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, oder Arylreste, die gegebenenfalls halogensubstituiert sein können, und
 R_3 und R_4 Alkylreste mit 1 - 5, vorzugsweise 1 - 3 Kohlenstoffatomen bedeuten.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Aktivator N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid enthält.

3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Aktivator N,N'-Diäthyl-N,N'-dipropionyl-sulfurylamid enthält.

4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Aktivator N,N'-Diäthyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid enthält.

5. Mittel nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgende Zusammensetzung aufweisen:

60 - 95, vorzugsweise 80 - 90 Gew.-% wasserunlösliche, mechanisch reinigend wirkende Bestandteile,

40 - 5, vorzugsweise 20 - 10 Gew.-% eines im wesentlichen wasserlöslichen Gemisches bestehend aus:

5 - 100, vorzugsweise 10 - 50 Gew.-% einer Kombination aus Perverbindungen und organischen, acylgruppenhaltigen Aktivatoren der in Anspruch 1 definierten Formel I, wobei das Mengenverhältnis zwischen Perverbindung und Aktivator so zu wählen ist, daß pro Molekül organisch oder anorganisch gebundenem H_2O_2 10 - 0,1, insbesondere 4 - 0,5 Acylgruppen vorhanden sind,

95 - 0, vorzugsweise 90 - 50 Gew.-% sonstigen üblichen Bestandteilen im wesentlichen wasserlöslicher Reinigungsmittel.

6. Mittel nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die sonstigen üblichen Bestandteile im wesentlichen wasserlöslicher Reinigungsmittel gemäß Anspruch 5 hauptsächlich aus Tensiden und/oder aus neutral bis alkalisch reagierenden Gerüstsubstanzen bestehen.

7. Mittel nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß die sonstigen üblichen Bestandteile im wesentlichen wasserlöslicher Reinigungsmittel gemäß Anspruch 5 und 6 zu

- 0 - 95, vorzugsweise 10 - 60 Gew.-% aus anionischen, nichtionischen und/oder zwitterionischen Tensiden,
- 0 - 95, vorzugsweise 10 - 50 Gew.-% aus insbesondere alkalisch reagierenden anorganischen Gerüstsubstanzen und organischen Komplexbildnern, und zu
- 0 - 20, vorzugsweise 1 - 10 Gew.-% aus sonstigen in Scheuermitteln üblichen Bestandteilen wie zum Beispiel Schmutzträgern, antimikrobiellen Substanzen, Hautschutzstoffen bzw. Überfettungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, gegebenenfalls umhüllten oder stabilisierten Enzymen sowie Farb- und Duftstoffen bestehen.

H e n k e l & C i e. GmbH
i.V.

D. Haas *Dr. Nagel*

(Dr. Haas)

(Dr. Nagel)